

# Remediación de Suelos Amazónicos Altamente Contaminados con Hidrocarburos Intemperizados, Aplicando el Proceso de Pirólisis al Vacío

## Remediation of Amazonian Soils Highly Contaminated with Weatherized Hydrocarbons, Applying the Vacuum Pyrolysis Process

Victor Pretell, MSc<sup>1</sup>, Janett Arroyo, Bach<sup>2</sup>, Williams Ramos, Ing<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe, wramos@fip.uni.edu.pe

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, janett.arroyo.l@uni.pe

**Resumen**– Los 50 años de explotación de petróleo en la amazonia peruana han generado una serie de pasivos ambientales, solo considerando los lotes 192 y 8, existen más de 300 sitios impactados en un área mayor a las 22000 ha las cuales se encuentran a la espera de ser remediados. La mayoría de los suelos impactados llevan décadas sin ser remediados lo que ha originado que se concentren las fracciones más pesadas de hidrocarburos en el suelo (fracción F2 y F3) cuyas concentraciones pueden llegar a superar en 246 a 99 veces los valores establecidos en los Estándares de calidad ambiental (ECA) peruano de suelos agrícolas. La pirólisis al vacío es un proceso termoquímico que degrada la materia orgánica en ausencia de oxígeno y que podría ser usada para remediar los suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo. Se obtuvieron 5 muestras de suelo amazónico contaminado con petróleo proveniente del Lote 8-Perú, estas muestras fueron caracterizadas por su contenido de Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH) fracción F1, F2 y F3, luego se las sometió a pirólisis al vacío a una temperatura de 550°C, presión de 40 kPa abs. durante 180 minutos, los resultados obtenidos muestran una remoción de los TPH mayor al 99.99%, el suelo tratado cumple el ECA peruano de suelo agrícola. En todos los casos las muestras fueron pirolizadas sin ningún tratamiento previo. Asimismo, la muestra más contaminada con hidrocarburos (M2) fue sometida a una pirólisis al vacío a macroescala, se tomó 8.28 kg de la muestra M2, se la pirolizó por 408 minutos a 540 °C y 40 kPa abs., la temperatura del agua de enfriamiento fue 17.5 °C, se logró una remoción de los hidrocarburos del 99.97% y el suelo tratado cumple el ECA peruano de suelo agrícola. Finalmente se analizó el producto líquido obtenido en la pirólisis el cual puede ser procesado en un sistema de tratamiento de efluentes líquidos típico existentes en los lotes de producción de petróleo para alcanzar los límites exigidos por la regulación peruana antes de su descarga a un cuerpo receptor. La pirólisis al vacío es un método efectivo y rápido para remediar suelos amazónicos altamente contaminados con hidrocarburos intemperizados.

**Palabras clave**– Pirólisis, Hidrocarburos, Suelos, Remediación, Amazonia.

**Abstract**– The 50 years of oil exploitation in the Peruvian Amazon have generated a series of environmental problems, only considering lots 192 and 8, there are more than 300 impacted sites in an area that exceeds 22,000 ha which are waiting for be remedied. The impact of impacted soils has not been remedied for decades, which has led to the concentration of the heaviest fractions of hydrocarbons in the soil (fraction F2 and F3) but can exceed the values established in the Standard of Peruvian Environmental Quality of agricultural soils. Vacuum pyrolysis is a thermochemical process that degrades organic matter in the absence of oxygen and that could be used to remedy soils contaminated with petroleum hydrocarbons. Five samples of Amazonian soil contaminated with crude oil from Lot 8-Peru were obtained, these samples were characterized by their content of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) fraction F1, F2 and F3, then they were subjected to vacuum pyrolysis at a temperature 550 °C, pressure 40 kPa abs. for 180 minutes, the results obtained show an elimination of TPH greater than 99.99%, the treated soil complies with the Peruvian ECA of agricultural soil. In all cases the samples were pyrolyzed without any previous treatment. Likewise, the sample most contaminated with hydrocarbons (M2) was subjected to a macroscale vacuum pyrolysis, 8.28 kg of the M2 sample was taken, it was pyrolyzed for 408 minutes at 540 °C and 40 kPa abs., The temperature of the water cooling was 17.5 °C, a 99.97% removal of hydrocarbons was achieved, and the treated soil complies with the Standard of Peruvian Environmental Quality of agricultural soils. Finally, the liquid product obtained in the pyrolysis was analyzed, which can be processed in a typical liquid effluent treatment system existing in oil production lots to reach the limits required by Peruvian regulation before being discharged to a water body. Vacuum pyrolysis is an effective and rapid method to remediate Amazonian soils highly contaminated with weathered hydrocarbons.

**Keywords**– Pyrolysis, Hydrocarbons, Remediation, Amazon.

### I. INTRODUCCIÓN

La selva norte peruana es el área más extensa del Perú, alberga una alta biodiversidad, abundantes recursos hídricos, extensos bosques y grandes reservas de hidrocarburos; este último recurso marcó desde el año 1971 el inicio de las

Digital Object Identifier (DOI):  
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.71>  
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

actividades petroleras en los lotes 8 y 192 (ex Lote 1AB); generando en sus 50 años de operación un conjunto de problemas ambientales como la contaminación de suelos con hidrocarburos [1], estos pasivos ambientales que han sido mal remediados o no remediados, debido a la inexistencia de normativas que regulen las actividades petroleras y que a la fecha el estado peruano no cuenta con un registro que identifique en su totalidad los pasivos ambientales generados por los antiguos operadores ya que no son fáciles de ubicar por las dificultades propias del terreno amazónico [2]. Los pozos e instalaciones dejados inactivos sin planes de abandono durante la exploración; el vertimiento de las aguas de producción emanadas con la extracción del petróleo directamente a los cuerpos receptores sin ningún tratamiento previo, ya que recién en el 2009 se iniciaron las actividades de reinyección total de las aguas de producción en ambos lotes; los accidentes técnicos durante el transporte de hidrocarburos en principio cuando todavía eran transportados por barcazas y posteriormente por el oleoducto NorPeruano ocasionando derrames de petróleo, fueron las principales causas de la contaminación de los suelos de la selva norte del Perú [2].

Perú en el D.S. N° 011-2017-MINAM [3] Estándares de Calidad Ambiental ECA Suelos, establece que los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) se dividen en fracción de hidrocarburos F1 o fracción ligera (mezcla de hidrocarburos con moléculas de entre seis y diez átomos de carbono, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, llamados compuestos orgánicos en el rango de la gasolina "GRO" con rango de ebullición entre 60 °C-170 °C), fracción de hidrocarburos F2 o fracción media (mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas tienen más de diez y hasta veintiocho átomos de carbono, >C<sub>10</sub> a C<sub>28</sub>, denominados compuestos orgánicos de rango diésel "DRO", con rango de ebullición entre 170 °C-430 °C) y la fracción de hidrocarburos F3 o fracción pesada (mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas tienen más de veintiocho y hasta cuarenta átomos de carbono, >C<sub>28</sub>-C<sub>40</sub>, con rango de ebullición mayor a 430 °C; cuando la concentración de los mismos exceden los valores establecidos, según los usos del suelo se considera que el suelo está contaminado por hidrocarburos [3], [4].

Según los informes del OEFA (Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental del estado peruano) en el Lote 192 al año 2015 se identificaron 179 sitios impactados y tan solo 32 fueron priorizados por el FONAM (Fondo Nacional Del Ambiente del estado peruano), el principal problema de contaminación del suelo está asociado a los hidrocarburos de petróleo F3 (C<sub>28</sub>-C<sub>40</sub>), la fracción más pesada, su concentración alcanza los 294131 mg/kg que equivale a 49 veces más del valor establecido por los ECA para Suelo de tipo Comercial/Industrial/Extractivo (6000 mg/kg) [3], [5]. Por otro lado, en el Lote 8, al año 2018 se identificaron más de 121 sitios contaminados, con un área mayor a 202225 ha; coincidentemente los principales problemas de contaminación están relacionados a la fracción F3, donde la concentración excede al valor establecido por los ECA para suelos agrícolas, ya que de acuerdo con el reglamento de clasificación de tierras por su capacidad de uso mayor se clasifica a la zona evaluada

como zona de producción forestal [5], [6]. Considerando tan solo a los lotes 192 y 8, existen mas de 300 sitios impactados que se encuentran a la espera de ser remediados.

La contaminación de suelos causa significativos cambios en sus características físicas, químicas y biológicas, debido al incremento en la cantidad de carbono orgánico [7], la mayoría de los componentes del petróleo en su estado líquido permanecen en los espacios de los poros cubriendo la superficie del suelo, inicialmente la alta viscosidad del petróleo evita su penetración hacia el subsuelo, mientras la fracción más ligera (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) se foto oxida y se volatiliza en menos de 24 horas en climas tropicales, las fracciones que no se volatilizan se incorporan al suelo convirtiéndolo en impermeable, provocando no solo una mala circulación del agua en el suelo, sino también impiden el intercambio de gases entre el aire y el suelo, dando lugar al inicio de diferentes procesos físico, químicos y biológicos denominados procesos de intemperización o degradación de hidrocarburos, debido a la adsorción, volatilización, disolución, biodegradación, fotólisis, oxidación, e hidrólisis del agua, suelo e hidrocarburo [8], [9]. Los efectos de la meteorización son difíciles de predecir porque dependen de las condiciones ambientales a la cual están expuestos [10].

Los métodos actuales de remediación son relativamente lentos [11], más aún si se trata de suelos con alto grado de contaminación con hidrocarburos pesados (C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>) e intemperizados como los suelos de los lotes 8 y 192 que tienen baja volatilidad y baja biodegradabilidad lo que hace que la remediación de suelos sea difícil siendo necesario técnicas más efectivas. Hay estudios que indican que las técnicas de tratamiento térmico tales como la incineración, la desorción y la pirólisis son efectivas para remediar suelos contaminados con compuestos orgánicos [12]. Entre estos métodos, la pirólisis ha recibido una atención creciente porque es una tecnología probada para eliminar especies orgánicas persistentes altamente tóxicas [13].

La pirólisis es la descomposición térmica de un sólido en ausencia de agentes oxidantes como el oxígeno o cuando hay una cantidad significativamente menor de oxígeno que la requerida para la combustión completa. Se caracteriza principalmente por la degradación térmica de los hidrocarburos, lo que implica la ruptura de los enlaces carbono-carbono y la formación de enlaces carbono-oxígeno [14], [15], [16]. Durante el calentamiento de las partículas del sólido, la temperatura se incrementa localmente, primero ocurre la evaporación de la humedad (etapa de secado) y luego se liberan progresivamente los volátiles [15]. Los productos de la pirólisis pueden ser gaseosos, líquidos y/o sólidos. El líquido resultante de la pirólisis, generalmente conocido como biopetróleo, es un combustible líquido renovable formado por varios compuestos orgánicos y agua, al sólido o carbonizado rico en carbono se le denomina biochar o biocarbón y los gases incondensables esta formados principalmente por CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> [14], [15]. La producción de líquidos requiere un calentamiento rápido del sólido hasta una temperatura determinada, llamada temperatura de pirólisis que se ubica

entre 400 a 550 °C y mantenerla en esas condiciones durante un tiempo específico denominado tiempo de residencia que favorezca el retiro de los compuestos volátiles de la zona de reacción.

Roy, et al. pirolizó al vacío diez muestras de suelo contaminado con concentraciones de TPH de hasta 19770 mg/kg a escala laboratorio y a 550 °C durante 60 min y obtuvo como resultado suelo con un TPH residual de hasta 2.9 mg/kg cumpliendo con las regulaciones establecidas por el ministerio del ambiente de Quebec [17]. Vidonish informó que la fertilidad de un suelo contaminado con petróleo artificial a un nivel de TPH de 16000 mg/Kg se remedia después del tratamiento de pirólisis a 420 °C en una atmósfera de nitrógeno como medio inerte, durante 180 min [18]. Cocarta, et al. probó el método termoquímico de pirólisis en suelos de la región sudeste de Rumania, donde se produjo contaminación por derrames de petróleo con TPH C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> de 1420,28 mg/Kg. La eficiencia de la pirólisis a diferentes temperaturas: 400 °C, 600 °C y 800 °C, fue alrededor del 99% logrando en todos los casos una concentración de TPH menor a 5mg/Kg [19]. Vidonish, J. E., et al. estudiaron la pirólisis de dos suelos que fueron contaminados con borra de petróleo y tuvieron una concentración de TPH de 19000 y 16000 mg/kg, la pirólisis se llevo a cabo a 500 °C, en una atmósfera de nitrógeno como medio inerte y con una duración de tres horas, adicionalmente realizaron estudios en paralelo por análisis TGA-MS. Concluyeron que la pirólisis remueve los hidrocarburos en el suelo y que desde 400 °C ya se había logrado remediar el suelo, asimismo establecieron que la temperatura de pirólisis debe ser cuidadosamente regulada pues a 650°C el pH de los suelos varía drásticamente pudiendo tenerse un suelo de carácter muy básico [20]. Li, D. C., et al. realizaron una investigación de la remediación de suelos contaminados con petróleo, se tomó un suelo no contaminado el cual fue contaminado con dos tipos de petróleo en una relación 1:9 (petróleo: suelo), luego fue pirolizado en una atmósfera de nitrógeno para inertizar el medio. Se estudio el efecto de la temperatura desde 250 °C a 600 °C, con un tiempo de retención de 30 s a 30 min. Concluyeron que a temperaturas mayores a 500 °C y con tiempos de 30 min se elimina el 99% de los hidrocarburos [13].

De la revisión bibliográfica se concluye que la mayoría de los ensayos han sido realizados en muestras sintéticas con concentraciones menores a 20000 mg/kg de TPH, no se reportan suelos amazónicos, hidrocarburos intemperizados o concentraciones mayores a 20000 mg/kg de TPH F3. Para los suelos contaminados que fueron preparados artificialmente la remoción de los hidrocarburos por calor puede ser más sencilla comparado con un suelo real e intemperizado, además las concentraciones reales de contaminación por petróleo son mucho mayores que en las investigaciones analizadas.

El objetivo de la investigación es estudiar el efecto de aplicar la pirólisis al vacío a muestras de suelos amazónicos altamente contaminados con petróleos intemperizados y determinar si pueden llegar a ser remediados a los niveles exigidos por los ECA de suelo agrícola del Perú.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Muestras de suelo contaminado

En el Lote 8 ubicado en los distritos de Trompeteros y Urarinas de la provincia de Loreto, Perú, en la cuenca del río Corrientes y Marañón, se tomaron cinco muestras de suelo con aproximadamente 20 Kg de suelo cada una (Fig. 1). En la Tabla I se detalla la identificación de cada muestra.

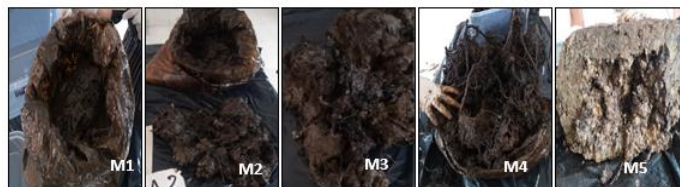


Fig.1 Identificación de las muestras

Se formuló una muestra compuesta de 2 kg de cada paquete, se destinó la cantidad suficiente de muestra para ser sometido al análisis químico para determinar el contenido de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en cada uno de ellos. La concentración de TPH en las muestras de suelos contaminados y pirolizados fueron medidas según el método EPA 8015C en un laboratorio externo donde el método se encuentra acreditado por ISO/IEC 17025.

TABLA I  
MUESTRAS DE SUELOS CONTAMINADOS

Suelo	Identificación
M1	Exterior 31X
M2	Batería 2 Trompeteros
M3	Batería 2 Trompeteros
M4	Plataforma 33X
M5	Laguna MSA

### B. Pirólisis a escala de laboratorio

Se calentó a 550 °C cada muestra de suelo contaminado en un reactor de acero inoxidable de aproximadamente 300 cm<sup>3</sup> de capacidad, donde se cargó 90 g de suelo contaminado sin ningún tratamiento previo, el volumen ocupado fue aproximadamente de ¼ del volumen total, el calentamiento se generó mediante un horno eléctrico con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en todo momento el sistema estuvo sometido a una presión de vacío de 40 kPa abs. que asegura una atmósfera libre de oxígeno dentro del reactor y a la vez permitió extraer los vapores pirolíticos a un sistema de condensación (baño de hielo y agua a 2 °C) que consta de cinco trampas dispuesta en serie, los gases no condensables fueron enviados a un sistema de lavado de gases que consiste de un baño de agua e hidróxido de sodio, para luego ser venteados. En general cada experimento duró 180 minutos, finalizada la pirólisis se dejó enfriar el reactor de manera natural hasta alcanzar la temperatura ambiente, y se pesó. Se seco y pesó el sistema de condensación para obtener el peso de los productos líquidos y el rendimiento de los productos gaseosos se calculó por diferencia. El esquema del proceso de pirólisis al vacío se muestra en la Fig. 2. El proceso de

pirólisis se realizó por triplicado para cada muestra a fin de obtener una significancia estadística. Todas las muestras fueron pirolizadas sin ningún pretratamiento.

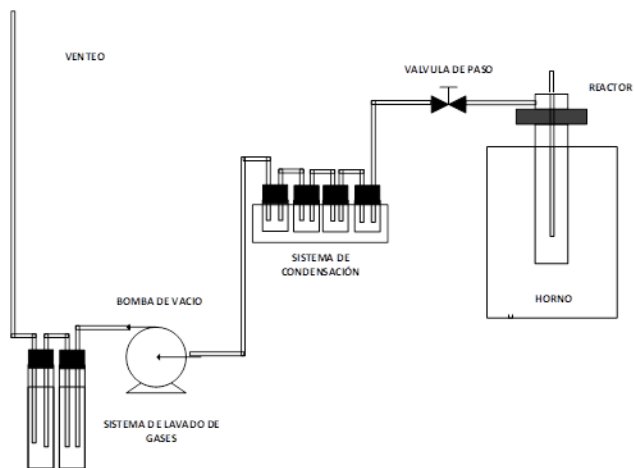


Fig. 2 Esquema experimental de la pirólisis de suelos contaminados

### C. Pirólisis a macroescala

Se realizó un escalamiento del sistema experimental para procesar cargas mayores a 10 kg de suelos contaminados, el sistema de pirólisis a macroescala (Fig. 3) es capaz de procesar un máximo de 37 kg de suelos a una temperatura máxima de 550 °C y a una presión de vacío menor o igual a 40 kPa abs., el sistema esta compuesto de a) Horno, b) Reactor, c) Sistema de condensación, d) Sistema de vacío, e) Sistema de calentamiento y f) Sistemas auxiliares. El horno es de tipo cilíndrico con un diámetro externo de 740 mm y un diámetro interno de 460 mm, con una longitud externa es de 740 mm. El horno consta de tres capas, la primera ladrillo refractario, la segunda fibra cerámica y finalmente una chapa de hierro galvanizado de 2 mm de espesor. El reactor es de acero inoxidable de tipo cilíndrico con un diámetro externo de 360 mm y una longitud de 642 mm, el espesor de la chapa metálica es de 2 mm. La tapa es del mismo material y se emperna al reactor junto con un empaque de nitrilo capaz de soportar hasta una temperatura de 600 °C. A la tapa va soldada un termopozo en la parte central y un tubo de 51 mm de diámetro para la salida de los gases de pirólisis. El sistema de condensación tiene dos condensadores en serie. El primer condensador (C-1) es de tipo serpentín y el segundo condensador (C-2) es de tipo coraza-tubo y el gas ingresa por la parte inferior del tubo y sale por la parte superior hacia el sistema de tratamiento de gases, por la coraza ingresa el agua de enfriamiento a temperatura ambiente y a contracorriente del flujo de gases. Como medio de enfriamiento se emplea agua a temperatura ambiente y como fuente de energía un mechero que quema GLP, todos los gases antes de ser venteados pasaron por un sistema de frascos lavadores conteniendo una solución hidróxido de sodio.

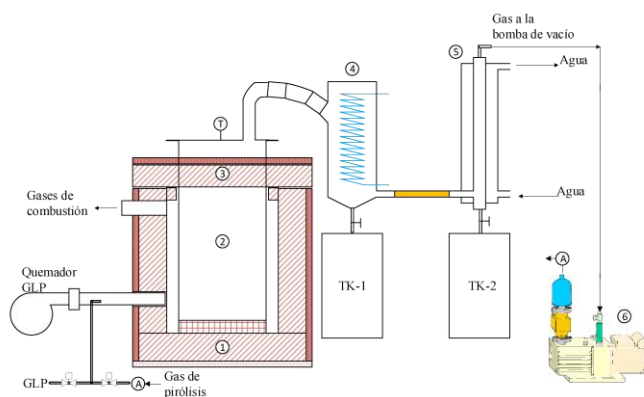


Fig. 3 Sistema experimental a macroescala para la pirólisis de los suelos contaminados. 1) Horno, 2) Reactor, 3) Tapa del reactor, 4) Condensador, 5) Condensador, 6) Bomba de vacío

En este sistema se realizó una corrida experimental con la muestra más contaminada (M2), los parámetros operativos fueron una temperatura promedio de 540 °C, presión de 40 kPa abs, tiempo de residencia mínimo de 240 minutos y temperatura del agua de enfriamiento 17.5 °C. No se realizó pretratamiento, la muestra se pirolizó, así como luego.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. Muestras de suelos contaminados

En la Tabla II se presentan los resultados del análisis de TPH realizados a las muestras de suelos contaminados. Los Estándares de calidad ambiental (ECA) para suelos en Perú [3] respecto a la concentración de TPH establecen tres categorías de suelos: Agrícola, Residencial/Parques, Comercial /Industrial/Extractivo. El caso aplicable es el de suelo de tipo agrícola donde las concentraciones de TPH no deben ser mayores a 200 mg/kg para TPH F1, 1200 mg/kg para TPH F2 y 3000 mg/kg para TPH F3. Los TPH F1 no son detectables en las muestras de suelo contaminado pero las fracciones F2 y F3 superan en todos los casos los valores ECA, siendo la fracción F3 la más abundante. OEFA indica que las concentraciones de TPH F2 y F3 en suelos amazónicos —Lote 1AB— varían de <2.3 mg/kg a 122543 mg/kg para los TPH F2 y <2.3 mg/kg a 85618 mg/kg para los TPH F3 [21], [22]. En caso de suelos amazónicos impactados por derrames de petróleo las concentraciones de TPH F2 varían de <10 mg/kg a 53638 mg/kg y de <10 mg/kg a 151580 mg/kg para los TPH F3 [23].

TABLA II  
CONCENTRACIÓN DE TPH EN LAS MUESTRAS DE SUELO CONTAMINADO

Suelo	TPH (mg/kg)		
	F1	F2	F3
M1	N.D.	2 034	3 998
M2	1.8	321 882	897 326
M3	N.D.	6 728	17 929
M4	N.D.	63 954	63 771
M5	N.D.	6 465	12 462

N.D. No detectable



### B. Pirólisis a escala de laboratorio

Las muestras de suelos contaminados después de la pirólisis al vacío originan productos líquidos (agua e hidrocarburos), sólidos (suelo y carbón) y gases. El rendimiento de los productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos del proceso de pirólisis al vacío a 550 °C se muestran en la Tabla III.

TABLA III  
PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS DEL SUELO CONTAMINADO

Suelo	Productos de la pirólisis (% m/m)		
	Líquidos	Sólidos	Gases
M1	34.30	63.58	2.12
M2	65.66	22.77	11.57
M3	53.89	30.62	15.50
M4	62.04	14.64	23.32
M5	42.75	52.56	4.69

Los rendimientos de líquidos esta entre 34.30 % m/m a 65.66 % m/m. El líquido recuperado es básicamente agua con una pequeña fase aceitosa. Los líquidos condensados formados en el proceso de pirólisis al vacío se componen de dos fases: una fase orgánica que contiene principalmente hidrocarburos (contaminante de los suelos), y una fase acuosa que proviene de la humedad presente en los suelos contaminados y de los provenientes de las reacciones de pirólisis. En la Fig. 4 se muestran los productos líquidos del proceso de pirólisis al vacío donde se observa que lo que predomina es la fase acuosa.



Fig. 4 Producto líquido

Hay que puntualizar que todas las muestras presentan alto contenido de humedad y en paralelo a la pirólisis una alícuota de las mismas se sometió a un proceso de secado natural (véase Fig. 5), se las dejó expuesta a las corriente de aire en un lugar cubierto pero ventilado durante nueve días y a una temperatura promedio de 16.5 °C y una humedad relativa promedio de 89.4% en ese periodo se ha retirado 29.60% de agua de la muestra M1, 48.76% de M2, 45.04% de M3, 51.38 de M4 y 31.39 de M5, estos valores tienen la misma tendencia que los porcentajes de líquidos obtenidos en la pirólisis y ponen de manifiesto que puede existir un mecanismo más complejo que la pirólisis al vacío pues se está generando una atmósfera con vapor de agua en el interior del reactor lo cual puede afectar la pirólisis de los hidrocarburos pesados.

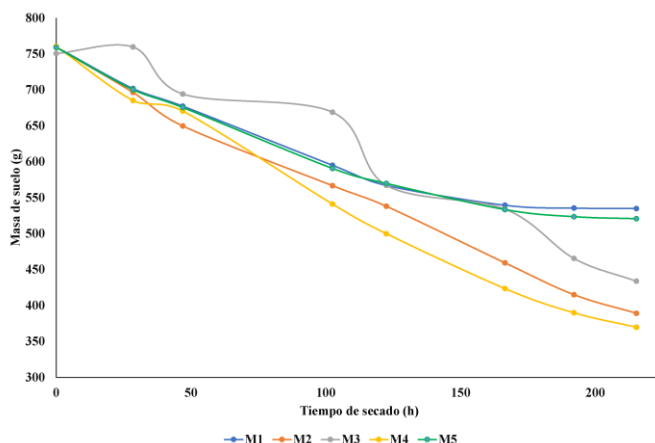


Fig. 5 Curvas de secado natural de las muestras de suelo

Después del proceso de pirólisis se obtiene un residuo sólido el cual básicamente está compuesto de suelo y carbón (Fig. 6), en algunas de las muestras (M1, M3) prácticamente no se aprecia la presencia de carbón. Este producto se analizó químicamente para determinar el contenido de TPH, en la Tabla IV se muestran los resultados. Lo primero que se aprecia es que el contenido de los TPH en todas las muestras prácticamente ha desaparecido y si se compara con los valores ECA de suelo agrícola se cumple en todos los casos.

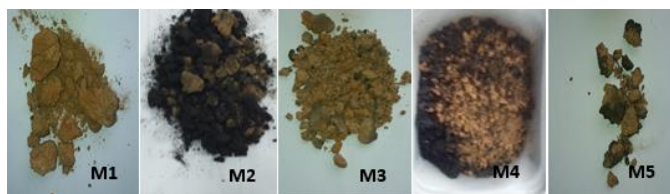


Fig. 6 Suelo después de la pirólisis al vacío

TABLA IV  
CONCENTRACIÓN DE TPH EN EL SUELO SIN TRATAR Y TRATADO POR PIRÓLISIS

Suelo	TPH <sup>a</sup> (mg/kg)					
	F1		F2		F3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
M1	N.D.	N.D.	2 034	N.D.	3 998	N.D.
M2	1.8	N.D.	321 882	28.4	897 326	37.7
M3	N.D.	N.D.	6 728	N.D.	17 929	N.D.
M4	N.D.	N.D.	63 954	N.D.	63 771	N.D.
M5	N.D.	N.D.	6 465	N.D.	12 462	N.D.
ECA Agrícola <sup>b</sup>	200		1 200		3 000	

N.D. No detectable

<sup>a</sup> TPH: Hidrocarburos Totales de Petróleo

<sup>b</sup> Tomado de [3]

Vidonish et al. [18], determinó que la remoción de TPH mediante pirólisis es una técnica capaz de remover el 99% o más de los hidrocarburos presentes en muestras de suelo preparadas en laboratorio. En la Tabla V se comparan los

resultados obtenidos en la literatura versus este estudio, se aprecia que los resultados obtenidos son consistentes a los reportados y que el % de remoción es mayor al 99%. Es importante puntualizar que la muestra M2 esta altamente contaminada con concentraciones de TPH por encima de 321882 mg/kg s y se logro obtener valores de 37.7 mg/kg.

TABLA V  
COMPARACIÓN DE LA REMOCIÓN DE TPH POR PIRÓLISIS

Referencia	TPH <sup>a</sup> (mg/kg)		Condiciones operativas de la pirólisis
	Inicial	Final	
[17]	19770	2.9	T = 550 °C, t = 60 min
[18]	16000	4	T = 420 °C, t = 180 min
	19000	290	
[19]	1420.8	<5	T = 400, 600, 800 °C
			t = 60, 30, 30 min
[21]	49500	N.R.	T = 250 a 600 °C
			t = 30s a 30min
Este estudio	2034	N.D.	T = 550 °C, t = 180 min
	897326	37.7	

N.D. No Reportado, pero se indica una remoción del 99%

N.R. No Detectable

<sup>a</sup> TPH: Hidrocarburos Totales de Petróleo

### C. Pirólisis a macroescala

En el sistema de pirólisis a macroescala se pirolizó la muestra más contaminada (M2), se tomó 8.28 kg de la muestra M2, la muestra se proceso en 408 minutos la temperatura media de pirólisis fue de 540 °C, presión de 40 kPa abs y la temperatura del agua de enfriamiento de 17.5 °C, los resultados se presentan en la Tabla VI.

TABLA VI  
PRODUCTOS DE LA PIRÓLISIS A MACROESCALA

Muestra	Productos de la pirólisis (% m/m)		
	Líquidos	Sólidos	Gases
M2	61.23	27.78	10.99

En la Tabla VII se comparan los resultados de la pirólisis a escala de laboratorio (LB) y la pirólisis a macroescala (ME) se aprecia que los resultados a macroescala son bastante cercanas a las realizadas a nivel de laboratorio.

TABLA VII  
COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA PIRÓLISIS A MACROESCALA VS. LA PIRÓLISIS A ESCALA DE LABORATORIO

Muestra	% líquidos		% Suelo		% Gases	
	ME	LB	ME	LB	ME	LB
M2	61.23	65.66	27.78	22.77	10.99	11.57

ME: Macroescala

LB: Laboratorio

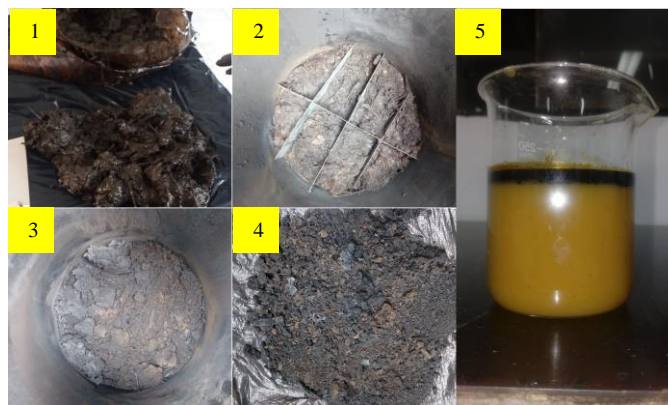


Fig. 7 Pirólisis a macroescala: 1) Muestra M2, 2) Muestra en el reactor, 3) Muestra en el reactor después de la pirólisis, 4) Suelo M2 después de la pirólisis, 5) Líquidos de la pirólisis

En la Tabla VIII se comparan las concentraciones de TPH F1, F2 y F3 de la muestra M2 antes y después de ser procesada en la pirólisis a macroescala.

TABLA VIII  
CONCENTRACIÓN DE TPH ANTES Y DESPUÉS DE LA PIRÓLISIS A MACROESCALA

Suelo	TPH <sup>a</sup> (mg/kg)					
	F1		F2		F3	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
M2	1.8	N.D.	321882	358.2	897326	2324
ECA Suelo Agrícola <sup>b</sup>	200		1200		3000	

N.D. No detectable

<sup>a</sup> TPH: Hidrocarburos Totales de Petróleo

<sup>b</sup> Tomado de [3]

Se puede apreciar de la pirólisis al vacío del suelo más contaminado (M2) que este es exitosamente remediado a límites por debajo de los ECA de suelos para TPH establecida por la legislación peruana. Sin embargo, el proceso debe ser optimizado para llegar a los niveles alcanzados en los experimentos a nivel de laboratorio. A escala de laboratorio se consiguió una remoción del 99.99% de los TPH F3 y a macroescala el porcentaje de remoción es de 99.74%, pero se aprecia que es necesario llegar a los niveles alcanzados en los experimentos de laboratorio para asegurar estar por debajo de los valores ECA para TPH F3. Esto indica que hay que realizar un pretratamiento a la muestra para remover el agua (secado natural) o disminuir la presión de vacío para retirar los volátiles más rápidamente de la zona de reacción. Según Roy et al. [17] la reducción de la presión del proceso lleva a una reducción en la temperatura de vaporización (entre 50°C a 75°C). Entonces, los hidrocarburos pueden ser extraídos del suelo por vaporización a temperaturas más bajas que si estuvieran a condiciones atmosféricas.

TABLA IX  
CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE LA PIRÓLISIS A  
MACROESCALA

Parámetro	Valor (mg/L)	LMP <sup>a</sup>
TPH <sup>b</sup>	332.1	20
Aceites y Grasas	104.7	20
Cloruros	33.76	100-700
DBO <sub>5</sub> <sup>c</sup>	6131	50
DQO <sup>d</sup>	17358	250
As	0.1	0.2
Ba	0.006	5
Pb	0.01	0.1
Cd	0.01	0.1
Cr	0.044	0.5
Hg	0.00075	0.02

<sup>a</sup> LMP: Límites Máximos Permisibles según D.S. 037-2008-PCM [24]

<sup>b</sup> TPH: Hidrocarburos Totales de Petróleo

<sup>c</sup> DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxígeno en 5 días

<sup>d</sup> DQO: Demanda Química de Oxígeno

Como se aprecia en la Tabla IX los parámetros TPH, Aceites y Grasas, DBO<sub>5</sub>, DQO no cumplen los LMP establecidos en la legislación peruana para el vertimiento de efluentes del subsector hidrocarburos hacia los cuerpos receptores (mar, ríos, lagos, etc.), eso indica que el agua debe ser procesada en un sistema de tratamiento de efluentes líquidos.

#### IV. CONCLUSIONES

Cinco muestras de suelo contaminado con hidrocarburos y recolectadas en el Lote 8 de la selva norte del Perú, con concentraciones iniciales de TPH de hasta 897 326 mg/kg fueron pirolizadas a 550 °C y 40 kPa abs. de presión durante 180 min. En todos los casos se eliminó los hidrocarburos de petróleo presentes en las muestras, se obtuvo suelos que cumplen con los estándares de calidad ambiental para suelos destinados a la actividad agrícola según lo establecido en el D.S. N° 011-2017-MINAM [3]. Todas las muestras fueron pirolizadas, así como se recibieron, sin ningún pretratamiento.

La fracción líquida obtenida de la pirólisis es básicamente agua con una pequeña proporción de hidrocarburos los cuales pueden ser dispuestos en cualquier sistema primario de tratamiento de efluentes líquidos.

La fracción gaseosa obtenida en la pirólisis de los suelos está en el rango de 2 a 24 % m/m no fue analizada, pero podría ser enviada al sistema de calentamiento del reactor de pirólisis o a una antorcha para su disposición.

La pirólisis a macroescala de la muestra más contaminada (M2) dio resultados exitosos, removiendo los TPH presentes en el suelo.

La pirólisis al vacío es un método efectivo y rápido para remediar suelos amazónicos altamente contaminados con hidrocarburos intemperizados.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo material en el desarrollo del proyecto y a la compañía DyD Soluciones Ambientales S.A. por proporcionar las muestras y financiar los análisis en laboratorios externos.

#### REFERENCIAS

- [1] OEFA, "Informe N° 321-2018-OEFA/DEAM-SSIM. Informe de Evaluación Ambiental para la Identificación del Sitio Impactado con código S0012, ubicado en el ámbito la cuenca del río Maraón, distrito de Parinari, provincia y departamento de Loreto,." Lima - Peru, 2018.
- [2] L. A. Inga Vásquez, M. S. Pérez Tello, E. Nayap Kinin, and V. Mendoza Frish, "Informe sobre la Situación Indígena de las cuencas de los ríos Tigre, Pastaza, Corrientes y Maraón,," CONGRESO DEL PERÚ, vol. 1, no. 23. CONGRESO DEL PERÚ, Lima - Perú, p. 132, 2012, [Online]. Available: [http://www2.congreso.gob.pe/sicr/comisiones/2011/com2011puean damaaframbeco.nsf/pubs1foto/7C6EA2CE879846F505257A440053CE21/\\$FILE/INFORME\\_FINAL.PDF](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/comisiones/2011/com2011puean damaaframbeco.nsf/pubs1foto/7C6EA2CE879846F505257A440053CE21/$FILE/INFORME_FINAL.PDF).
- [3] MINAM, *Decreto Supremo N° 011-2017-MINAM. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo*. Peru: El Peruano, 2017, p. 4.
- [4] EPA, "Method 8015C: NonHalogenated Organics by Gas Chromatography,," *SW-846*, no. 235. EPA, p. 245, 2007, [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8015c.pdf>.
- [5] S. V. De Vivanco Lopez, "Diagnostico de la Calidad de Suelo del Lote 192, Provincias de Loreto y Datem del Maraón, Departamento de Loreto,," Universidad Nacional Federico Villareal, 2018.
- [6] MINAGRI, *DS N° 017-2009-AG Reglamento de Clasificación de Tierras*. Peru: El Peruano, 2009, p. 18.
- [7] I. A. Ogboghodo, E. K. Iruaga, I. O. Osemwota, and J. U. Chokor, "An Assessment of the Effects of Crude Oil Pollution on Soil Properties, Germination and Growth of Maize (Zea mays) using two Crude Types – Forcados light and Escravos light,," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 96, pp. 143–152, 2004, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1023/B:EMAS.0000031723.62736.24>.
- [8] J. A. Leenheer and J.-P. Croué, "Characterizing Dissolved Aquatic Organic Matter,," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 18A-26A, 2003, doi: 10.11646/phytotaxa.346.3.2.
- [9] X. Yang, D. Beckmann, S. Fiorenza, and C. Niedermeier, "Field study of pulsed air sparging for remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil and groundwater,," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 18, pp. 7279–7286, 2005, doi: 10.1021/es050084h.
- [10] A. O. Barakat, Y. Qian, M. Kim, and M. C. Kennicutt, "Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt,," *Environ. Int.*, vol. 27, no. 4, pp. 291–310, 2001, doi: 10.1016/S0160-4120(01)00060-5.
- [11] V. Bucalá, H. Saito, J. B. Howard, and W. A. Peters, "Products compositions and release rates from intense thermal treatment of soil,," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 8, pp. 2725–2734, 1996, doi: 10.1021/ie9505726.
- [12] J. E. Vidonish, K. Zygourakis, C. A. Masiello, G. Sabadell, and P. J. J. Alvarez, "Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation,," *Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 426–437, 2016, doi: 10.1016/J.ENG.2016.04.005.

- [13] D. C. Li, W. F. Xu, Y. Mu, H. Q. Yu, H. Jiang, and J. C. Crittenden, "Remediation of Petroleum-Contaminated Soil and Simultaneous Recovery of Oil by Fast Pyrolysis," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 9, pp. 5330–5338, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b03899.
- [14] M. N. Uddin *et al.*, "An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies," *Energies*, vol. 11, no. 11, 2018, doi: 10.3390/en11113115.
- [15] J. I. Montoya *et al.*, *Pirólisis rápida de biomasa*, 1era ed. Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Ecopetrol, 2014.
- [16] A. Demirbas, "Thermochemical Conversion Processes," in *Biofuels. Securing the Planet's Future Energy Needs*, London: Springer-Verlag London, 2009, p. 336.
- [17] C. Roy, B. de Caumia, D. Blanchette, H. Pakdel, G. Couture, and A. E. Schwerdtfeger, "Vacuum pyrolysis process for remediation of hydrocarbon-contaminated soils," *Remediat. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 111–130, 1994, doi: 10.1002/rem.3440050109.
- [18] J. E. Vidonish, K. Zygourakis, C. A. Masiello, X. Gao, J. Mathieu, and P. J. J. Alvarez, "Pyrolytic Treatment and Fertility Enhancement of Soils Contaminated with Heavy Hydrocarbons," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 5, pp. 2498–2506, 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b02620.
- [19] D. M. Cocarta, C. Streche, D. M. Dumitru, and M. A. Stoian, "Ex-Situ Remediation of Petroleum-Contaminated Soil by Pyrolysis Process," in *17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*, 2017, vol. 17, no. 14, pp. 643–650, doi: 10.5593/sgem2017/14/S06.081.
- [20] J. E. Vidonish, P. J. J. Alvarez, and K. Zygourakis, "Pyrolytic Remediation of Oil-Contaminated Soils: Reaction Mechanisms, Soil Changes, and Implications for Treated Soil Fertility," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 10, pp. 3489–3500, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04651.
- [21] OEFA, "Reporte Público del Informe N° 1516-2013-OEFA/DS-HID de Supervisión Directa," Lima-Perú, 2013. [Online]. Available: [http://www.oefa.gob.pe/?wpfb\\_dl=10351](http://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=10351).
- [22] OEFA, "Resumen. Evaluación Ambiental de Calidad de Suelos en el Lote 1-AB, correspondiente a la cuenca del Corrientes," Lima-Perú, 2013. [Online]. Available: <https://observatoriopetrolero.org/wp-content/uploads/2013/10/OEFA-resumen-informe-corrientes.pdf>.
- [23] OEFA, "Resolución Directoral N° 844-2015-OEFA/DFSAI," Lia-Perú, 2015. [Online]. Available: <http://www.oefa.gob.pe/wp-content/uploads/2015/09/RES-844-2015-OEFA-DFSAI-COLORES.pdf>.
- [24] PCM, *D.S. N° 037-2008-PCM*. Perú: El Peruano, 2008, pp. 372207–372208.